

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-151801

⑬ Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 昭和62年(1987)7月6日
G 02 B 1/10		Z-8106-2H	
// B 32 B 27/00	1 0 1	7112-4F	
27/18		Z-7112-4F	
H 01 B 5/14		A-7227-5E	審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 透明被覆複合体

⑯ 特 願 昭60-294463

⑰ 出 願 昭60(1985)12月26日

⑱ 発 明 者	谷 口 孝	大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
⑲ 発 明 者	下 山 直 樹	大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
⑳ 発 明 者	森 薫	大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
㉑ 出 願 人	東レ株式会社	東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

明 細 書

1. 発明の名称

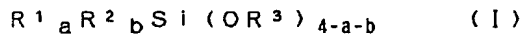
透明被覆複合体

2. 特許請求の範囲

(1) 主鎖および/または側鎖に芳香環を有し、かつ屈折率が1.55以上の樹脂を基材とし、その表面に下記AおよびBの被膜がこの順序に積層されてなることを特徴とする透明被覆複合体。

A. 平均粒子径が1~200mμの酸化アンチモン微粒子を10~75重量%含有する被膜。

B. 下記一般式(Ⅰ)で表わされる有機ケイ素化合物および/またはその加水分解物を主成分として得られる硬化被膜。



(式中R¹、R²は各々アルキル基、アルケニル基、アリール基、またはハロゲン基、エポキシ基、グリシドキシ基、アミノ基、メルカプト基、メタクリルオキシ基あるいはシアノ基を有する炭化水素基、R³は炭素数が1~8のアルキル基、アルコキシアルキル基、アシル基、フェニル基であり、

aおよびbは0または1である)。

(2) Aの被膜が前記一般式(Ⅰ)で表わされる有機ケイ素化合物および/またはその加水分解物とビスフェノールA型エポキシ樹脂を含有することを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の透明被覆複合体。

(3) Bの被膜が平均粒子径約5~200mμの微粒子シリカを含有することを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の透明被覆複合体。

(4) 芳香環がハロゲン原子(ただしフッ素を除く)を含んでいることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の透明被覆複合体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、耐すり傷性、耐摩耗性、耐衝撃性、耐薬品性、耐熱水性、可撓性、耐熱性、耐候性などに優れた眼鏡用レンズ、カメラ用レンズなどの光学用高屈折率プラスチック成形体及び光学用素子に関するものである。

(従来の技術)

特開昭62-151801 (2)

プラスチック成形体、中でもプラスチックレンズは、極めて優れた耐衝撃性及び透明性を有し、かつ軽量であり、染色も容易であることから、近年需要が増えている。

しかし、一方でプラスチックレンズは一般に無機ガラスレンズに比べて機械的強度が低く、また屈折率が低いために特にマイナスの高度数レンズにおいては端部が若しく厚くなり見栄えが悪く、着用を敬遠する傾向があるという重大な欠点がある。さらにプラスチックレンズは無機ガラスに較べて表面硬度が低く、傷が付き易いという欠点も有している。前者の欠点の改良を目的に近年はプラスチック基材の屈折率を上げることが検討され多くの提案がなされている。(特公昭58-17527号公報、特公昭58-14449号公報、特開昭57-28117号公報、特開昭57-54901号公報、特開昭57-102601号公報、特開昭57-104901号公報、特開昭58-18602号公報、特開昭58-72101号公報、特開昭59-87124号公報、特開昭

59-93708号公報、特開昭59-96109号公報)。

かかる従来技術からも明らかなとおり、樹脂の屈折率を上げる目的でプラスチックレンズ用樹脂に芳香環を主鎖および/または側鎖に導入し、さらに屈折率を向上させるため、芳香環へのフッ素を除くハロゲン基の導入がなされてきている。これらの樹脂は高屈折率が得られるものの表面硬度は改良されず、むしろ低下傾向にある。この欠点すなわち、プラスチックの傷つきやすさを改良しようとする試みはすでに数多く提案されている。例えばプラスチック基材表面に SiO_2 などの無機物を真空蒸着により被覆する方法(特開昭58-204031号公報)やプラスチック基材の表面にポリオルガノシラン系ハードコート膜やアクリル系ハードコート膜を設ける方法(特開昭59-38262号公報、特開昭59-51908号公報、特開昭59-51954号公報、特開昭59-78240号公報、特開昭59-89368号公報、特開昭59-102964号公報、特開昭

59-109528号公報、特開昭59-120663号公報、特開昭59-155437号公報、特開昭59-174629号公報、特開昭59-193969号公報、特開昭59-204669号公報)がある。

(発明が解決しようとする問題点)

前記従来技術である SiO_2 などの無機物の真空蒸着による表面硬度の改良は高硬度である反面、基材との密着性、耐熱性、耐衝撃性、耐熱水性、耐候性などを低下させる大きな問題がある。また、プラスチックレンズの有する特徴のひとつである染色性を無くするといった重大な欠点もある。

特開昭59-38262号公報、特開昭59-51908号公報などに開示されているシラン系およびアクリル系のハードコート膜を設ける技術は耐熱性、耐衝撃性、染色性に優れる反面、レンズ基材の屈折率を上げるために芳香環や核置換ハロゲン基を主鎖および/または側鎖に導入しているため、ハードコート膜の密着性が悪く、特に耐候密着性が若しく悪くなる欠点がある。この欠点

の改良には各種プライマーの塗布などの提案があるが、生産性、コスト面で問題がある。

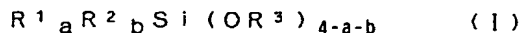
(問題点を解決するための手段)

上記目的を達成するため本発明は下記の構成からなる。

「主鎖および/または側鎖に芳香環を有し、かつ屈折率が1.55以上の樹脂を基材とし、その表面に下記AおよびBの被膜がこの順序に積層されてなることを特徴とする透明被覆複合体。

A. 平均粒子径が1~200nmの酸化アンチモン微粒子を10~75重量%含有する被膜。

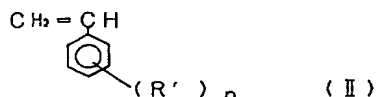
B. 下記一般式(1)で表わされる有機ケイ系化合物および/またはその加水分解物を主成分として得られる硬化被膜。



(式中 R^1 、 R^2 は各々アルキル基、アルケニル基、アリール基、またはハロゲン基、エポキシ基、グリシドキシ基、アミノ基、メルカプト基、メタクリルオキシ基あるいはシアノ基を有する炭化水素基、 R^3 は炭素数が1~8のアルキル基、アル

コキシアルキル基、アシル基、フェニル基であり、
aおよびbは0または1である。)」

本発明における主鎖および／または側鎖に芳香環を有し、かつ屈折率が1.55以上の樹脂とは、例えば下記一般式(Ⅱ)で示されるスチレン誘導体の重合体



(ここで、R'はフッ素を除くハロゲン基、メチル基、エチル基、メトキシ基、アミノ基、ニトロ基、フェニル基、フェノキシ基を表わし、nは0~5の整数であり、n≧2の時、R'は同種であっても、異種であってもよい)、フェノールまたは各種置換フェノール、あるいはそれらのエチレンオキシドまたはプロピレンオキシド付加物の(メタ)アクリル酸エステル類の重合体、ビスフェノールまたは置換ビスフェノールあるいはそれらのエチレンオキシドまたはプロピレンオキシド付加物の(メタ)アクリル酸エステル類やジ(メ

タ)アクリル酸エステル類の重合体、さらには水酸基を有するモノ(メタ)アクリル酸エステル類と各種イソシアネート化合物との付加反応物の重合体、ビフェニル骨格を有する(メタ)アクリル酸エステル類またはジ(メタ)アクリル酸エステル類の重合体、ベンジルアルコールまたは各種置換ベンジルアルコール類の(メタ)アクリル酸エステル類の重合体、ジビニルベンゼンまたは各種置換ジビニルベンゼン類の重合体、さらにはビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂などがその具体例として挙げられるが、芳香環を有する屈折率が1.55以上の樹脂であれば特に限定されるものではない。またこれらの芳香環を有するモノマーと共重合可能な芳香環を有しないモノマーとの共重合体樹脂であっても、その重合体の屈折率が1.55以上有するものであれば何ら問題はない。

すなわち屈折率が1.55未満の基材への本発明の適用は、耐候密着性がとくに向上するなどの効果が認められず、生産性、コストなどの観点か

ら好ましいものではない。

本発明は前記の芳香環を主鎖および／または側鎖に有する屈折率が1.55以上の樹脂表面にまず第1層目として平均粒子径が1~200nmの酸化アンチモン微粒子を10~75重量%含有する被膜を設ける。ここで平均粒子径1~200

nmの酸化アンチモン微粒子としては三酸化アンチモンおよび／または五酸化アンチモンの水および／またはアルコールなどの有機溶媒にコロイド状に分散させた酸化アンチモンゾルが具体的な例として挙げられる。本発明の目的のためには平均粒子径1~200nmのものが使用されるが、好ましくは5~100nmの粒子径のものが使用される。平均粒子径が200nmを超えるものは、生成塗膜の透明性が悪く、濁りの大きなものしか得られない。また1nm未満のものは安定性が悪く、再現性のよい良好なものは得られない。

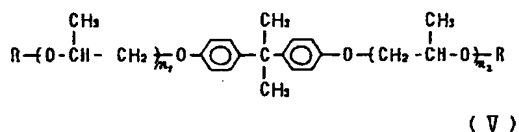
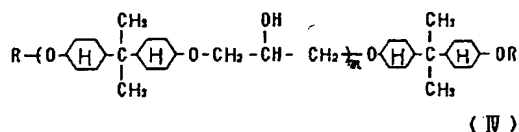
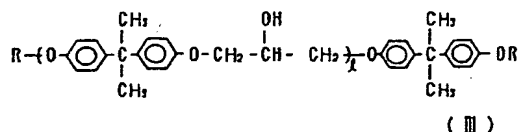
また酸化アンチモン微粒子の分散性を改良するために各種の界面活性剤やアミンを添加してあっても何ら問題はない。さらには酸化アンチモン微

粒子を酸化ジルコンなどの他の無機酸化物で被覆されていてもよい。

このような酸化アンチモン微粒子はA被膜中に10~75重量%含有されていることが必要であり、さらに好ましくは20~65重量%である。すなわち10重量%未満では耐候密着性の良好なものが得られず、また75重量%を超えると被膜にクラック発生や白濁などの問題が生ずる。

次にA被膜中に含まれる酸化アンチモン微粒子以外の成分は被膜の透明性を損わないものであればとくに限定されないが、B被膜コーティング時の白化防止、地割れなどによるクラック発生防止の観点から硬化性樹脂の使用が好ましい。さらには染色性、硬度、B被膜との密着性などの点からB被膜に使用される一般式(Ⅰ)で表わされるケイ素化合物および／またはその加水分解物がある。さらに染色性、耐候性をより一段と向上させる目的から各種のエポキシ樹脂の添加が好ましく、中でもビスフェノールA型のエポキシ樹脂の添加が好ましい。

かかるビスフェノールA型のエポキシ樹脂の代表的な例を挙げると下記一般式(Ⅲ)、(Ⅳ)および(Ⅴ)で示されるエポキシ樹脂を挙げることができる。



(ここでRはグリシジル基、l、m、n₁、およびn₂は0~15の整数)。

一般式(Ⅲ)、(Ⅳ)および(Ⅴ)で表わされるエポキシ樹脂におけるエポキシ当量としてはと

ーティング用組成物の塗布時にA被膜が溶解し、十分な接着効果を発揮しないばかりか、塗膜に白化などの問題が生ずる。

本発明は前記のA被膜層上に前記のB被膜が設けられてなるものであるが、ここでB被膜中に含まれる一般式(Ⅰ)で表わされる有機ケイ素化合物および/またはその加水分解物の具体的な代表例としては、メチルシリケート、エチルシリケート、n-プロピルシリケート、i-プロピルシリケート、n-ブチルシリケート、sec-ブチルシリケートおよびt-ブチルシリケートなどのテトラアルコキシシラン類、およびその加水分解物さらにはメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシエトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリアブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシ

ラン、フェニルトリアセトキシシラン、アークロロプロビルトリメトキシシラン、アークロロプロビルトリエトキシシラン、アークロロプロビルトリアセトキシシラン、3,3,3-トリフロロプロビルトリメトキシシラン、アーマタクリルオキシプロビルトリメトキシシラン、アーマミノプロビルトリメトキシシラン、アーマミノプロビルトリエトキシシラン、アーマルカプトプロビルトリメトキシシラン、アーマルカプトプロビルトリエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-アーマミノプロビルトリメトキシシラン、β-シアノエチルトリエトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、クロロメチルトリメトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、グリシドキシメチルトリメトキシシラン、グリシドキシメチルトリエトキシシラン、α-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、α-グリシドキシエチルトリエトキシシラン、β-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、β-グリシドキシエチルトリエトキシシラン、α-グリシドキシプロビルトリメトキシシラ

くに限定されないが、他成分との相溶性、取り扱い易さなどの観点から400以下のものが好ましく使用される。

本発明におけるA被膜の膜厚はとくに限定されるものではない。しかし、被膜の平滑性、接着強度の保持、硬度耐水性、耐候性などの点から0.01ミクロン~20ミクロンの間で好ましく用いられる。

本発明におけるA被膜は前記の酸化アンチモン微粒子を含む液状組成物を樹脂基材に塗布後、主として加熱および/または乾燥することにより形成される。加熱あるいは乾燥条件は生産性、A被膜上に塗布されるB被膜のコーティング組成物、さらには塗布条件などで決められるべきであるが、好ましく適用される条件としては室温から150℃の温度範囲で、1分から240分間である。とくにゴミ付着などの問題を考慮する場合には40℃から140℃で、5分から120分間が好ましく取られる条件である。A被膜の加熱乾燥が十分でない場合には、A被膜層上に塗布されるコ

特開昭62-151801 (5)

ン、 α -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリアポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリアトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリフェノキシシラン、 α -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 δ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 δ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリメトキシシラン、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシ

クロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリアポキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリアトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリフェノキシシラン、 γ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシラン、 γ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリエトキシシラン、 δ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリメトキシシラン、 δ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリエトキシシランなどのトリアルコキシシラン、トリアシルオキシシランまたはトリフェノキシシラン類またはその加水分解物およびジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、 α -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 α -クロロプロピルメチルジ

エトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジメトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジエトキシシラン、 α -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、 β -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 β -グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシ

シラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジフェノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルビニルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルビニルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルフェニルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルフェニルジエトキシシラン、などジアルコキシシランまたはジアシルオキシシラン類またはその加水分解物がその例である。

これらの有機ケイ素化合物は1種または2種以上添加することも可能である。とくに染色性付与の目的にはエポキシ基、グリシドキシ基を含む有機ケイ素化合物の使用が好適である。

特開昭62-151801 (6)

これらの有機ケイ素化合物はキュア温度を下げ、硬化をより進行させるためには加水分解して使用することが好ましい。

加水分解は純水または塩酸、酢酸あるいは硫酸などの酸性水溶液を添加、攪拌することによって製造される。さらに純水、あるいは酸性水溶液の添加量を調節することによって加水分解の度をコントロールすることも容易に可能である。加水分解に際しては、一般式(1)の $-OR^3$ 基と等モル以上、3倍モル以下の純水または酸性水溶液の添加が硬化促進の点で特に好ましい。

加水分解に際しては、アルコール等が生成してくるので、無溶媒で加水分解することが可能であるが、加水分解をさらに均一に行なう目的で有機ケイ素化合物と溶媒を混合した後、加水分解を行なうことも可能である。また目的に応じて加水分解後のアルコール等を加熱および/または減圧下に適当に除去して使用することも可能であるし、その後に適当な溶媒を添加することも可能である。これらの溶媒としてはアルコール、エステル、エ

ーテル、ケトン、ハロゲン化炭化水素あるいはトルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素などの溶媒が挙げられる。またこれらの溶媒は必要に応じて2種以上の混合溶媒として使用することも可能である。また、目的に応じて加水分解反応を促進し、さらに予備縮合等の反応を進めるために室温以上に加熱することも可能であるし、予備縮合を抑えるために加水分解温度を室温以下に下げても可能であることは言うまでもない。

本発明のAおよびB被膜形成時に使用されるコーティング組成物には、硬化促進、低温硬化などを可能とする目的で各種の硬化剤が併用可能である。硬化剤としては各種エポキシ樹脂硬化剤、あるいは各種有機ケイ素樹脂硬化剤などが使用される。

これら硬化剤の具体的な例としては、各種の有機酸およびそれらの酸無水物、窒素含有有機化合物、各種金属錯化合物あるいは金属アルコキシドさらにはアルカリ金属の有機カルボン酸塩、炭酸塩などの各種塩が挙げられる。これらの硬化剤は

2種以上混合して使用することも可能である。これら硬化剤の中でも本発明の目的には、塗料の安定性、コーティング後の塗膜の着色の有無などの点から、とくに下記に示すアルミニウムキレート化合物が有用である。

ここでいうアルミニウムキレート化合物とは、例えば一般式 AlX_nY_{3-n} で示されるアルミニウムキレート化合物である。

ただし式中

Xは OL (Lは低級アルキル基)、Yは一般式 $M^1COCH_2COM^2$ (M^1 、 M^2 はいずれも低級アルキル基)で示される化合物に由来する配位子および一般式 $M^3COCH_2COOM^4$ (M^3 、 M^4 はいずれも低級アルキル基)で示される化合物に由来する配位子から選ばれる少なくとも1つであり、nは0、1または2である。

本発明の硬化剤として特に有用な一般式

AlX_nY_{3-n} で示されるアルミニウムキレート化合物としては、各種の化合物をあげ得るが、組

成物への溶解性、安定性、硬化触媒としての効果などの観点からとくに好ましいのは、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネート、アルミニウム-ジ-*n*-ブトキシド-モノエチルアセトアセテート、アルミニウム-ジ-*iso*-*n*-プロポキシド-モノメチルアセトアセテートなどである。これらは2種以上を混合して使用することも可能である。

本発明の被膜形成時に使用されるコーティング組成物には、塗布時におけるフローを向上させ、塗膜の平滑性を向上させて塗膜表面の摩擦係数を低下させる目的で各種の界面活性剤を使用することも可能であり、特にジメチルシロキサンとアルキレンオキシドとのブロックまたはグラフト共重合体、さらにはフッ素系界面活性剤などが有効である。また染料や充填材を分散させたり、有機ポリマーを溶解させて、塗膜を着色させたり、塗布性、基材との密着性、物性向上などコーティング剤としての実用性を改善させることも容易に可

特開昭62-151801 (7)

能である。

さらに耐候性を向上させる目的で紫外線吸収剤または耐熱劣化向上法として酸化防止剤を添加することも容易に可能である。

本発明のB被膜は、前記コーティング組成物を硬化させることによって得られるが硬化は通常加熱処理することによって行なわれる。他に紫外線、電子線などを用いてもよい。なお、加熱処理の場合の温度は従来のコーティング組成物の場合よりもかなり広範囲で使用でき、50～250℃で十分に良好な結果が得られる。

本発明の芳香環を有し、かつ屈折率が1.55以上のプラスチック基材に塗布されるAおよびB被膜の塗布手段としては、刷毛塗り、浸漬塗り、ロール塗り、スプレー塗装、スピン塗装、流し塗りなどの通常行なわれる塗布方法が容易に使用可能である。

本発明のB被膜中には耐候性、表面硬度向上を目的に平均粒子径が5～200mμの微粒子状シリカが好ましく併用使用される。かかる平均粒子

径が5～200mμの微粒子状シリカとしての効果的な例としてはシリカゾルが挙げられる。シリカゾルは高分子量無水ケイ酸の水および/またはアルコールなどの有機溶媒中のコロイド状分散体である。

本発明における樹脂基材上へのA被膜の形成、さらにはA被膜上へのB被膜の形成にあたっては、清浄化、密着性、耐水性等の向上を目的として各種の前処理を施すことも有効な手段であり、とくに好ましく用いられる方法としては活性化ガス処理、薬品処理などが挙げられる。

また本発明被膜中には染色性、耐候性、硬度向上などを目的に各種化合物の添加が可能である。かかる添加可能なものの具体例としては各種脂肪族系エポキシ樹脂、アクリル系樹脂、ポリビニルアルコール、セルロース系ポリマーなどの有機高分子あるいは反応性有機化合物がある。さらには酸化ケイ素、酸化ジルコン、酸化チタンなどの無機酸化物微粒子、中でも相溶性、透明性の点から各種分散媒に分散されたゾルが好ましく使用され

得る。

かかる活性化ガス処理とは、常圧もしくは減圧下において生成するイオン、電子あるいは励起された気体である。これらの活性化ガスを生成させる方法としては、例えばコロナ放電、減圧下での直流、低周波、高周波あるいはマイクロ波による高電圧放電などによるものである。

特に減圧下での高周波放電によって得られる低温プラズマによる処理が再現性、生産性などの点から好ましく使用される。

ここで使用されるガスは特に限定されるものではないが、具体例としては酸素、窒素、水素、炭酸ガス、二酸化硫黄、ヘリウム、ネオン、アルゴン、フロン、水蒸気、アンモニア、一酸化炭素、塩素、一酸化窒素、二酸化窒素などが挙げられる。

これらは一種のみならず、二種以上混合しても使用可能である。前記の中で好ましいガスとしては、酸素を含んだものが挙げられ、空気などの自然界に存在するものであってもよい。さらに好ましくは、純粋な酸素ガスが密着性向上に有効であ

る。さらには同様の目的で前記処理に際しては被処理基材の温度を上げることも可能である。

一方、薬品処理の具体例としては苛性ソーダなどのアルカリ処理、塩酸、硫酸、過マンガン酸カリウム、重クロム酸カリウムなどの酸処理、芳香環を有する有機溶剤処理などが挙げられる。

以上の前処理は連続的、または段階的に併用して実施することも充分可能である。薬品処理の中で、とくに密着性向上には、重クロム酸カリウム/硫酸の混液が有効である。

本発明におけるB被膜の膜厚はA被膜の厚さとの関係で決定されるべきであり、とくに限定されるものではない。しかし、接着強度の保持、硬度などの点からA被膜およびB被膜のトータル膜厚として0.5ミクロン～30ミクロンの間で好ましく用いられる。特に好ましくは0.8ミクロン～20ミクロンである。また、AおよびB被膜の塗布にあたって、作業性、被膜厚さ調節などから各種溶剤により、希釈して用いられるが希釈溶剤としては例えば水、アルコール、エステル、エー

特開昭62-151801 (8)

テル、ハロゲン化炭化水素、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、ケトン化合物などが目的に応じて種々使用が可能であり、必要に応じて混合溶液を使用することもできる。A被膜の形成に関しては酸化アンチモンの分散性などの点から、水、アルコール、ジメチルホルムアミド、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ベンジルアルコール、フェニルアルコール、フェニルセロソルブなどが好ましく用いられる。

本発明の好ましい実施態様としては、とくに表面硬度、染色性に優れ、さらに高屈折率基材であることからコバ厚の薄いレンズが得られることから、矯正レンズ、サングラス用レンズなどの光学用レンズに特に有用である。

(実施例)

本発明の趣旨を明瞭にするために次に実施例を掲げるが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

加水分解物を得た。

(b) 塗料の調製

前記シラン加水分解物に、メタノール216g、ジメチルホルムアミド216g、フッ素系界面活性剤0.5g、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(シェル化学社製 商品名 エピコート827)67.5gを添加混合し、さらにコロイド状五酸化アンチモンゾル(日産化学社製商品名 アンチモンゾルA-2550 平均粒子径 60 nm)270g、アルミニウムアセチルアセトネート13.5gを添加し、充分攪拌した後、コーティング組成物とした。

(3) B被膜形成用コーティング組成物の調製

(a) アーグリシドキシプロビルトリメトキシシラン、アーグリシドキシプロビルメチルジエトキシシラン共加水分解物の調製

回転子を備えた反応器中にアーグリシドキシプロビルトリメトキシシラン146.8部とアーグリシドキシプロビルメチルジエトキシシラン148.1部を仕込み、マグネチックスターラーで

実施例1

(1) 被コーティング樹脂の調製

テトラブロムビスフェノールAのエチレンオキサイド2モル付加体に1モルのアクリル酸をエステル化により結合させた水酸基含有化合物1モルに対し、ヘキサメチレンジイソシアネートを0.9モル付加させた多官能アクリレートモノマーを含むモノマー70部とスチレン30部をイソプロピルパーオキサイドを重合開始剤としてキャスト重合した。得られた樹脂の屈折率は1.6であった。

(2) A被膜形成用コーティング組成物の調製

(a) アーグリシドキシプロビルトリメトキシシラン加水分解物の調製

回転子を備えた反応器中にアーグリシドキシプロビルトリメトキシシラン95.3gを仕込み、液温を10℃に保ち、マグネチックスターラーで攪拌しながら0.01規定塩酸水溶液21.8gを徐々に滴下する。滴下終了後冷却をやめて、アーグリシドキシプロビルトリメトキシシランの

攪拌しながら0.05規定塩酸水溶液55.1部を液温を10℃に保ちながら徐々に滴下し、滴下終了後さらに30分間攪拌を続けて、加水分解物を得た。

(b) B被膜形成用コーティング組成物の調製

前記(a)の共加水分解物に、エタノール101.4部、アセチルアセトン33部、界面活性剤としてフッ素系ノニオン界面活性剤“フロラードFC-430”(住友スリーエム社製)0.36g、を添加混合し、さらにメタノールシリカゾル(触媒化成社製、商品名OSCAL-1132)594部、アルミニウムアセチルアセトネート17.8部を添加し、充分攪拌した後、コーティング組成物を得た。

(4) 透明被覆複合体の作製

前記(1)によって得られた被コーティング樹脂を酸素ガスプラズマで5分間処理したのち、前記(2)で調整したA被膜形成用コーティング組成物を引き上げ速度10cm/分の条件で被コーティング樹脂に浸漬塗布し、次いで82℃/12分の予備硬

特開昭62-151801 (9)

化を行ないさらに110℃/4時間加熱してA被膜を形成したプラスチック成形体を得た。

次いでこのA被膜を前記と同一条件でプラズマ処理した後、該被覆上に更に前記(3)で調製したB被膜形成用コーティング組成物をA被膜と同様の条件で塗布、加熱して透明被覆複合体を作成した。

(5) 性能評価

得られた透明被覆複合体の性能は下記の方法に従って試験を行なった。結果は第1表に示す。

(イ) スチールウール硬度

#0000のスチールウールで塗面を20回こすり、傷つき具合を判定する。判定基準は、

A…強く摩擦しても傷がつかない。

B…かなり強く摩擦すると少し傷がつく。

C…弱い摩擦でも傷がつく。

なお未コート樹脂基材はCであった。

(ロ) 密着性

塗膜面に1mmの基材に逆するゴバン目を塗膜の上から鋼ナイフで100個入れて、セロハン粘着テープ(商品名“セロテープ”ニチバン株式会社

製品)を強くはりつけ、90度方向に急速にはがし、塗膜剥離の有無を調べた。

(ハ) 染色性

赤、青、黄3色からなる分散染料染液を調整し液温を93℃に保ち5分開染色を行なった。得られた染色成形体をカラーコンピューター(スガ試験機製)にて全光線透過率を測定した。判定基準は、全光線透過率50%以下を良とした。

(ニ) 耐候性

得られたプラスチック成形体を屋外に3ヶ月曝露し、塗膜の密着性を評価した。

比較例1～3

実施例1においてA被膜のみ、およびA被膜を除いてB被膜のみ、さらにはA被膜とB被膜の積層順序を逆にしたものについてテストした。結果を第1表に示す。

第1表

例	膜 構 成 ^{*1}		スチールウール 硬 度	試 験 結 果 ^{*2}		
	第1層目	第2層目		密着性	染色性	耐候性
実施例1	A被膜	B被膜	A	○	○	○
比較例1	A被膜	なし	B	○	○	×
比較例2	B被膜	なし	A	○	×	×
比較例3	B被膜	A被膜	B	○	○	×

*1 第1層目、第2層目は各々基材面からの順序を示す。

*2 ○:良
×:不良

(発明の効果)

本発明によって得られる透明被覆複合体には、以下に示す効果がある。

- (1) 密着性の良好な表面硬度の高いプラスチック成形体を得られる。
- (2) 耐熱性、耐衝撃性、耐候性に優れている。
- (3) 染色性に優れており濃染色が可能である。
- (4) コバ厚の薄い度付きレンズが得られる。

特許出願人 東レ株式会社